

БОНДАРЬ МИХАИЛ САМОИЛОВИЧ

**НОВЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ И ФЕНОЛЯТНЫЕ
ФОСФАБЕТАИНЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ
ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И
ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ МЕТИЛЕНХИНОНАМИ**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А. М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина".

Научный руководитель:	кандидат химических наук, с. н. с. Бахтиярова Юлия Валерьевна
Научный консультант:	доктор химических наук, член-корреспондент Академии наук РТ, профессор Галкин Владимир Иванович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор Антипин Игорь Сергеевич доктор химических наук, профессор Бурилов Александр Романович
Ведущая организация	Казанский государственный технологический университет

Защита диссертации состоится "19" марта 2009 года в 14.30 на заседании Диссертационного совета Д.212.081.03 по химическим наукам при Казанском государственном университете им. В. И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета. С авторефератом можно ознакомиться на сайте КГУ (www.ksu.ru).

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская 18, Казанский государственный университет, Научная часть.

Автореферат разослан 17 февраля 2009 года.

Учёный секретарь
Диссертационного Совета
кандидат химических наук, доцент

Казымова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из актуальнейших вопросов элементоорганической химии является направленный синтез соединений с потенциально полезными свойствами. Азотсодержащие и элементоорганические (в частности фосфорорганические) бетаины обладают широким спектром таких свойств.

Так, разнообразная биологическая активность бетаинов широко используется в медицине. Ацидол (*хлорид глицинбетаина*) известен как заменитель соляной кислоты для повышения кислотности желудочного сока. Аддукты бетаинов и различных карбоновых кислот предложено использовать для лечения заболеваний печени, дерматозов, ревматизма, диспепсии и других недугов человека. Среди бетаиновых производных найдены эффективные антидиабетические, гиполипидемические, гепато- и кардиопротекторные лекарственные средства, а также большое число косметических препаратов.

Необходимо отметить большое будущее за элементоорганическими (и, особенно, фосфорорганическими) бетаиновыми структурами в качестве межфазных катализаторов. В большинстве случаев каталитическая активность фосфабетаинов превосходит таковую у обычных межфазных катализаторов - аммониевых солей.

Среди производных элементоорганических бетаинов найдены соединения, обладающие бактерицидными и дезинфицирующими свойствами.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется синтезу и изучению свойств необычных красителей на основе фенолятных бетаинов. Данные красители обладают сольватохромизмом и проявляют некоторые другие нелинейнооптические свойства, а материалы с такими свойствами все чаще находят применение в телекоммуникационных технологиях.

В то же время, приходится констатировать, что на сегодняшний день строение, а, главное, химические свойства элементоорганических бетаинов, изучены явно недостаточно.

Особенно это касается фосфорорганических бетаинов, интерес к которым в последние годы проявляется во многих ведущих фосфорорганических лабораториях мира. Это обусловлено, прежде всего, тем, что очень часто подобные структуры возникают в качестве интермедиатов во многих важнейших фосфорорганических реакциях, хотя известно относительно небольшое число и стабильных фосфабетаинов. Если же учесть, что фосфабетаины, кроме всего прочего, являются и своеобразными аналогами органических аминокислот с широким спектром потенциальных химических и биологических свойств, то резко возрастающий в последнее время интерес к этому классу соединений становится вполне понятным.

Настоящая диссертационная работа является продолжением проводимых в Казанском государственном университете систематических исследований в области синтеза, изучения строения и реакционной способности карбоксилатных фосфабетаинов. Следует отметить, что к началу данного исследования в нашей исследовательской группе уже были достигнуты определенные успехи в области химии карбоксилатных фосфабетаинов и сформулированы некоторые основополагающие принципы их стабильности и реакционной способности. В этой связи весьма актуальной задачей являлось продолжение начатых исследований с расширением, как круга исходных третичных фосфинов, так и непредельных моно- и дикарбоновых кислот. Не менее актуальным являлось вовлечение в эти реакции и других непредельных реагентов, а именно фосфорилированных метиленхинонов, с целью получения фосфабетаиновых структур нового типа.

Цель работы. Целью настоящей диссертационной работы являлось систематическое исследование основных закономерностей синтеза, строения и реакционной способности новых карбоксилатных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и непредельных моно- и дикарбоновых кислот, а также фенолятных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и фосфорилированных метиленхинонов.

Научная новизна работы. Впервые проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование реакций трициклогексилфосфина и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с серией непредельных моно- и дикарбоновых кислот. Продукты большинства реакций выделены и охарактеризованы, в том числе и методом РСА. Алкилирование и силилирование полученных карбоксилатных фосфатаинов электрофильными реагентами приводит к образованию соответствующих фосфониевых солей.

На основе трициклогексилфосфина и кротоновой кислоты был получен карбоксилатный фосфатаин, стабилизированный второй молекулой кислоты. В данном случае впервые, в отличие от всех предыдущих аналогичных случаев, наблюдаемых в нашей группе ранее, не происходит переноса протона от кислоты на карбоксилатную группу фосфатаина.. Очевидно, это связано с тем, что кислотные свойства кротоновой кислоты выражены слабее, чем у соответствующей фосфатаину фосфониевой соли. Также впервые получен стабильный дикарбоксилатный фосфатаин на основе трициклогексилфосфина и дикарбоновой малеиновой кислоты.

В результате проведенного теоретического (квантовохимического) и экспериментального исследования показано, что в реакциях третичных фосфинов с пропиоловой кислотой образуются продукты присоединения, имеющие цис-конфигурацию, что и предопределяет их склонность к дальнейшей трансформации с образованием фосфиноксидов. Скорость образования фосфиноксидов в реакциях пропиоловой кислоты с серией изученных третичных фосфинов возрастает в ряду: трициклогексилфосфин < трибутилфосфин < метилдифенилфосфин < трифенилфосфин.

Впервые получены стабильные фосфорные илиды на основе третичных фосфинов и фосфорилированных метиленхинонов. Строение двух илидов доказано методом РСА. Установлено таутомерное равновесие илидной и бетаиновой формы аддукта в изученных реакциях, причем в кристаллах доминирует первая форма, тогда как в растворе – вторая. С помощью рентгеноструктурного анализа выявлены факторы, способствующие стабилизации илидной формы в кристаллах.

Практическая значимость работы. Разработаны новые эффективные методы синтеза карбоксилатных и фенолятных фосфатаинов, фосфорных илидов, и фосфониевых солей с потенциально широким спектром биологической активности и других практически полезных свойств.

Кроме того, полученные в результате исследования новые данные включены в читаемый в Казанском университете лекционный курс «Химия фосфорорганических соединений».

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: на VI и VII Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2006-2007), на Международной конференции по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до наших дней» (Санкт-Петербург, Россия, 2006), на IX научной школе-конференции по органической химии (Москва, Россия, 2006), на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г.), на XV Международной конференции по химии соединений фосфора (ICCP-XV, Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.).

По материалам диссертации опубликованы 2 статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК, и тезисы 14 докладов.

Опубликованные работы написаны в соавторстве с научным руководителем к.х.н. с.н.с. Ю.В.Бахтияровой и научным консультантом д.х.н. профессором В.И.Галкиным, а также доцентом И.В. Галкиной, принимавшей участие в обсуждении результатов исследования. д.х.н. О.Н. Катаева, д.х.н., проф. И.А. Литвинов, д.х.н. А.Т. Губайдуллин и

к.х.н. Д.Б. Криволапов проводили рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений.

Автор выражает глубокую признательность всем принимавшим участие в настоящем исследовании за плодотворное сотрудничество.

Структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 4 таблицы, 39 рисунков и библиографию, включающую 106 ссылок. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитированной литературы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по синтезу, строению и химическим свойствам карбоксилатных фосфабетаинов и фенолятных элементоорганических бетаинов. Кроме того, рассмотрены синтез и реакционная способность метиленхинонов.

Во второй главе обсуждаются наши собственные результаты в области синтеза, строения и реакционной способности карбоксилатных и фенолятных фосфабетаинов.

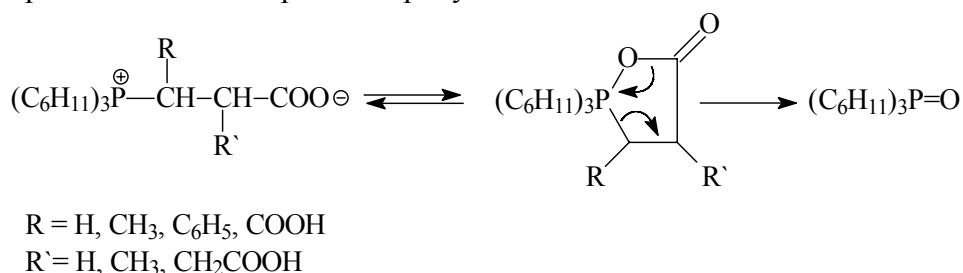
Третья глава содержит описание проведенных синтетических экспериментов и спектральных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ

1.1. Трициклогексилфосфин в реакциях с непредельными карбоновыми кислотами

Нами были изучены реакции трициклогексилфосфина с рядом монокарбоновых кислот - *акриловой, метакриловой, кротоновой, коричной*, а также дикарбоновых - *малеиновой и итаконовой*. Данные реакции протекают медленнее по сравнению с аналогичными реакциями других фосфинов. При этом следует отметить, что во всех случаях в реакционной смеси наряду с доминирующим сигналом целевого продукта присутствовали и сигналы трициклогексилфосфиноксида. Появление фосфиноксида в данных реакциях не является удивительным, и неоднократно наблюдалось в нашей группе ранее в реакциях других третичных фосфинов. Наиболее логично представить образование фосфиноксида через стадию образования изомерного фосфабетаину циклического фосфоранового интермедиата, который подвергается фрагментации с образованием фосфиноксида и неидентифицированных смолообразных продуктов:

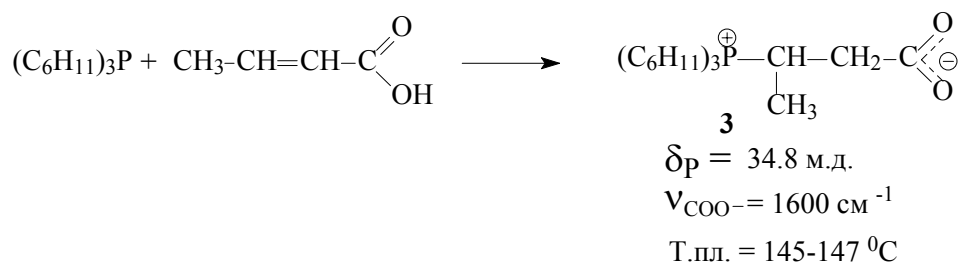


Несмотря на побочное образование фосфиноксида, нам удалось выделить и охарактеризовать целевые продукты в чистом виде (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика карбоксилатных фосфобетаинов на основе трициклогексилфосфина и непредельных монокарбоновых кислот.

Карбоксилатные фосфобетаины	ν_{COO^-} , см^{-1}	ν_{COOH} , см^{-1}	δ_P , м.д.	$T_{\text{пл}}$
$\text{(C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}^{\oplus}\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ <p>1</p>	1600	-	33.7	200.3°C
$\text{(C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}^{\oplus}\text{—CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ <p>2</p>	1600	-	33.7	Неустойчивые кристаллы
$\text{(C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}^{\oplus}\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ <p>3</p>	1600	1750	34.7	154.5°C
$\text{(C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}^{\oplus}\text{—}\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ <p>4</p>	1600	-	33.2	132-134 °C
$\text{(C}_6\text{H}_{11}\text{)}_3\text{P}^{\oplus}\text{—}\underset{\text{CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O—H} \end{smallmatrix}}{\text{CH}}\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \ominus \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ <p>5</p>	1620	1740	33.3	206.7°C

Кротоновая кислота реагирует с трициклогексилфосфином в среде ацетонитрила или бензола при комнатной температуре. Реакция протекает медленно, при отгонке растворителя из реакционной смеси выпадают кристаллы. По данным ИК и ЯМР спектроскопии полученные кристаллы представляют собой целевой продукт **3**.



В ИК спектре этого продукта отчетливо фиксируется характеристичная полоса поглощения карбоксилат-аниона в области 1600 см^{-1} , химический сдвиг ядра фосфора лежит в области 34 м.д., что полностью соответствует предполагаемой бетаиновой структуре. В реакционной смеси по данным ИК и ЯМР ^{31}P остается трициклогексилфосфиноксид. По данным РСА (рис.1) молекула бетаина стабилизирована молекулой кротоновой кислоты, однако, следует обратить особое внимание на тот факт, что в этом случае, в отличие от всех предыдущих аналогичных случаев, наблюдаемых в нашей группе ранее, не происходит переноса протона от кислоты на карбоксилатную группу фосфобетаина. Очевидно, это связано с тем, что кислотные свойства кротоновой кислоты выражены слабее, чем у соответствующей фосфобетаину **3** фосфониевой соли.

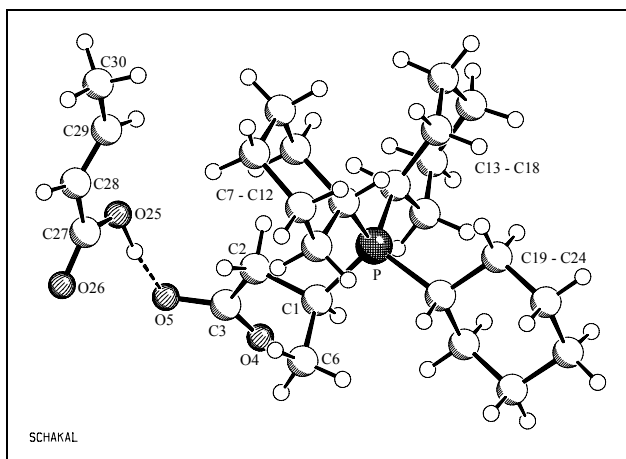


Рис.1 Молекулярная структура фосфобетаина 3

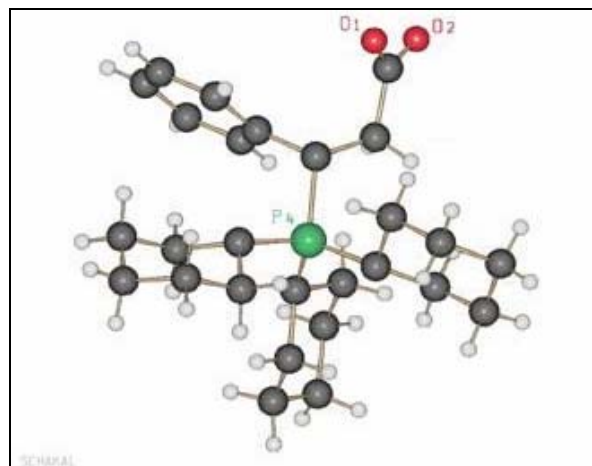
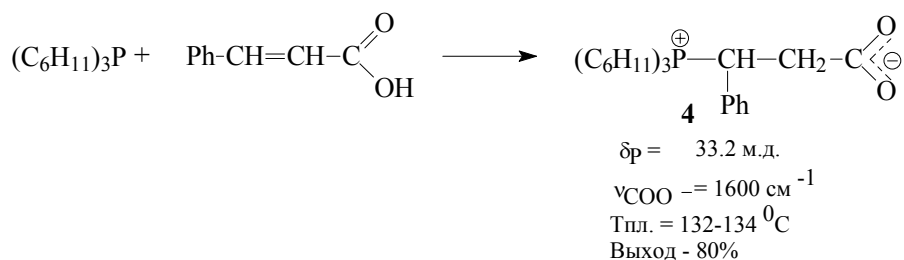
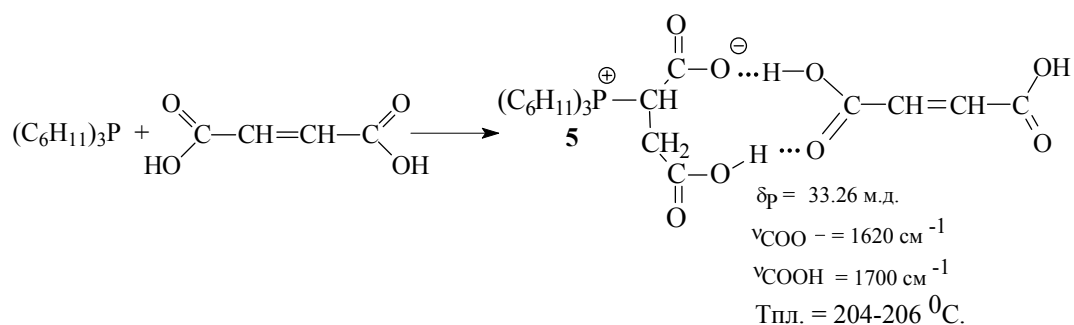


Рис.2. Молекулярная структура фосфобетаина 4

Реакция трициклогексилфосфина с **коричной** кислотой протекает медленно. В этом случае нам удалось получить устойчивые кристаллы белого цвета с $T_{пл.} = 132-134^{\circ}\text{C}$. Выход продукта реакции составил 80%. Согласно спектральным данным в реакционной смеси присутствовал соответствующий фосфиноксид (приблизительно 8 %). В ИК спектре полученного бетаина отчетливо фиксируется полоса поглощения в карбоксилатной области 1600 см^{-1} , химсдвиг ядра фосфора составляет 33.2 м.д. Структура данного фосфобетаина также подтверждена методом РСА (рис.2).



Реакция трициклогексилфосфина с дикарбоновой **малеиновой** кислотой протекает аналогично изученным ранее подобным реакциям трибутил-, трифенил- и метилдифенилфосфина. Данная реакция проводилась в смеси ацетонитрила и бензола. В результате был получен стабильный кристаллический продукт с $T_{пл.} = 204-206^{\circ}\text{C}$ (с разл.).

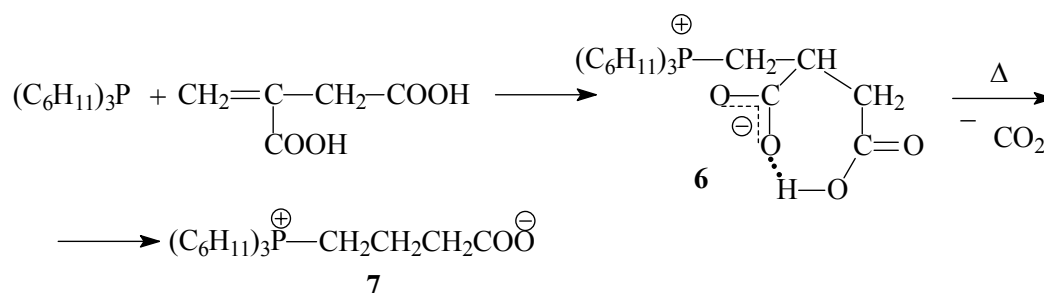


Структура полученных кристаллов доказана методами ИК, ЯМР ^{31}P спектроскопии. В ИК спектре (рис.3) присутствует полоса поглощения как карбоксилатной 1600 см^{-1} , так и карбоксильной 1740 см^{-1} групп, а также полоса поглощения связанных водородной связью карбоксильных групп в области 3450 см^{-1} . Химический сдвиг ядра атома фосфора равен 33.3 м.д. Выход продукта реакции составил около 50%. Данный дикарбоксилатный бетаин является достаточно стабильным в обычных условиях, и не претерпевает декарбоксилирования вплоть до температуры плавления в отличие от изученных в нашей группе ранее подобных бетаиновых структур с α -расположением фосфониевого центра относительно карбоксилатной группы. Вероятно, что в данном случае и существенный

стерический эффект объемистых циклогексильных заместителей способствует повышению стабильности α -карбоксилатной группы за счет экранирования лабильного реакционного центра, как это имеет, например, место при стабилизации объемистыми заместителями соединений фосфора низкой координации (так называемая кинетическая стабилизация).

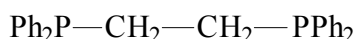
Изучив кристаллический продукт **5** методом ДСК-ТГ (рис.4), мы пришли к выводу, что фосфабетаин на основе трициклогексилфосфина и малеиновой кислоты дополнительно стабилизирован молекулой той же кислоты. Эндоэффекты при 112.2°C и 122.5°C сопровождаются потерей массы в количестве 19.51%, что соответствует отщеплению молекулы с массой около 100 углеродных единиц при общей массе соединения 512 углеродных единиц. Таким образом, можно уверенно говорить об отщеплении молекулы малеиновой кислоты (116 углеродных единиц) от соответствующего бетаина. Следует отметить, что полное разрушение молекулярного остова бетаина **5** происходит лишь при 288.9°C. Температура плавления нестабилизированного малеиновой кислотой бетаина 206.7°C.

В отличие от ранее изученных реакций *итаконовой кислоты* с третичными фосфинами, реакция с трициклогексилфосфином протекает с быстрым декарбоксилированием дикарбоксилатного продукта и приводит к образованию трициклогексилфосфонийпропилкарбоксилата, стабилизированного второй молекулой кислоты.



1.2. Карбоксилатные фосфабетаины на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана

Как было показано выше, в нашей группе были детально изучены особенности синтеза, строения и реакционной способности фосфабетаинов с одним фосфониевым центром. Мы распространили исследование реакции с непердельными карбоновыми кислотами на 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, предполагая образование фосфабетаинов как с одним, так и с двумя фосфониевыми центрами. Данный фосфин обладает симметричным строением, а по своим нуклеофильным свойствам близок к метилдифенилфосфину.



В настоящей работе были изучены реакции бис(дифенилфосфино)этана с акриловой, метакриловой и коричной кислотами.

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{-PPh}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{-PPh}_2
 \end{array}
 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{array} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{Ph}_2\text{P}
 \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}} \begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{array} \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{array}
 \end{array}$$

8 **9**
 $\delta_{\text{P}} = 28.2 \text{ м.д. (J}^3\text{P-P 45 Гц)}$ $\delta_{\text{P}} = 31.2 \text{ м.д.}$
 $\delta_{\text{P}} = -12 \text{ м.д. (J}^3\text{P-P 45 Гц)}$

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph}_2\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}^{\ominus}-\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{Ph}_2\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{O}^{\ominus}-\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2- \\
 \mathbf{10}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-PPh}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{-PPh}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Ph} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CHCH}_2-\text{C}=\text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CHCH}_2-\text{C}=\text{O}^- \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CHCH}_2-\text{C}=\text{O}^- \\ | \\ \text{Ph} \end{array}$$

$\delta_{\text{P}} = 33 \text{ м.д. (J}^3_{\text{P-P}} 36.7 \text{ Гц)}$

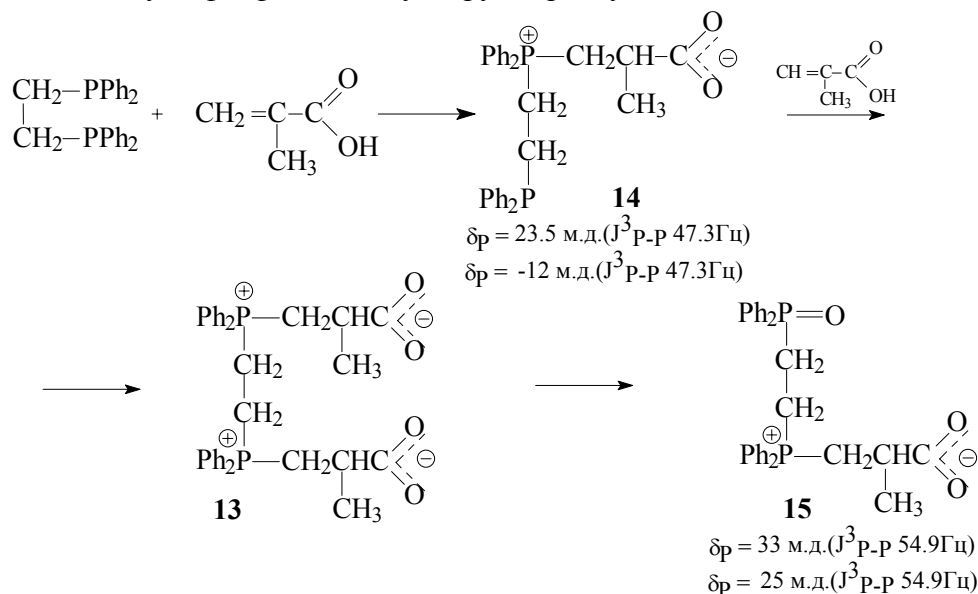
$\delta_{\text{P}} = -12 \text{ м.д. (J}^3_{\text{P-P}} 36.7 \text{ Гц)}$

$\delta_{\text{P}} = 32 \text{ м.д.}$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ + \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array} + \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CHC} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{CHC} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \mathbf{13} \\ \delta_{\text{P}} = 29.75 \text{ м.д.} \end{array}$$

9

продукта присоединения 1:1 **14**, исходного фосфина, а также соединения **15** – бетаина, содержащего в молекуле фосфиноксидную группировку



1.3 Теоретическое и экспериментальное исследование карбоксилатных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и пропиоловой кислоты

Ранее в нашей группе была изучена реакция метилдифенилфосфина с *пропиоловой* кислотой, содержащей не двойную, а тройную кратную связь. Полученные авторами спектральные и термографические данные, а также данные элементного анализа в целом хорошо совпадали с предполагаемой структурой, хотя некоторые структурные вопросы оставались пока не решенными. В частности, по полученным спектральным данным нельзя было однозначно судить о том, какой из изомеров (цис- или транс-) образуется в данной реакции, либо авторы имели дело с их смесью. Последнее, правда, маловероятно, поскольку атом фосфора резонирует в виде единственного и четко выраженного синглета, свидетельствующего, об образовании только одного геометрического изомера. При этом транс-изомер безусловно выгоднее по стерическим соображениям, тогда как в цис-изомере пространственная близость анионного и катионного центров бетаина должна приводить к его дополнительной стабилизации. Да и замыкание фосфоранового цикла, лежащее на пути образования фосфиноксида, который отчетливо фиксируется в данной реакции, также возможно только при цис-расположении фосфониевой и карбоксилатной групп. Поэтому сделать однозначные выводы о геометрической структуре полученного бетаина не представлялось возможным.

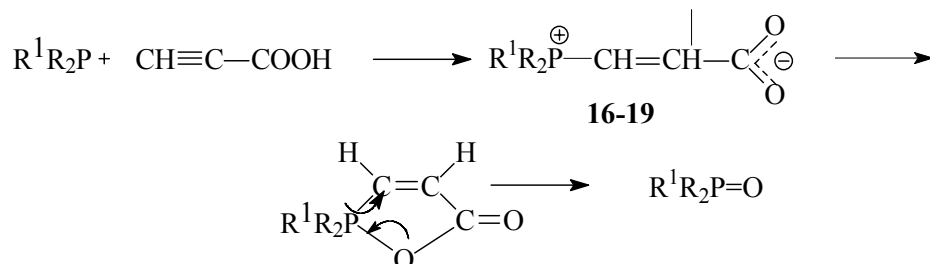
С этой целью нами было проведено сопоставительное квантово-химическое исследование относительной стабильности фосфабетаинов в реакциях различных третичных фосфинов с ацетиленкарбоновой кислотой.

Во всех случаях цис- изомеры являются существенно более выгодными (выигрыш в энергии 25-30 ккал/моль). При этом следует отметить, что образование транс-продуктов в отличие от цис-изомеров вообще является энергетически невыгодным, о чем свидетельствуют положительные величины энергий реакций.

Кроме того, образование цис-аддукта именно с метилдифенилфосфином является самым выгодным в ряду всех изученных третичных фосфинов. Возможно, как раз поэтому именно данный аддукт ранее и удалось выделить в чистом виде. В то же время, энергии образования цис-аддуктов в реакциях пропиоловой кислоты с трифенил- и трибутилфосфином также указывают на термодинамическую выгодность данных реакций и, в принципе, соизмеримы с энергией соответствующей реакции с метилдифенилфосфином.

Это побудило нас вернуться к экспериментальному изучению реакции пропиоловой кислоты с трифенилфосфином, в которой ранее были получены только смолообразные продукты, а также изучить реакцию пропиоловой кислоты с трибутилфосфином и трициклогексилфосфином, которые ранее не исследовались вовсе.

Третичные фосфины взаимодействуют с пропиоловой кислотой с образованием соответствующих карбоксилатных фосфабетаинов **16-19**. Полученные соединения склонны к дальнейшей трансформации с образованием фосфиноксидов, которому предшествует образование циклических фосфоранов. Реакции протекают согласно следующей схеме:



$R = R^1 = \text{Ph}$ (**17**), Bu (**18**), *cyclo*- C_6H_{11} (**19**)

$R = \text{Ph}$, $R^1 = \text{Me}$ (**16**)

Соединения **17 – 19** выделены и охарактеризованы. Их строение доказано комплексом спектральных методов, а состав подтвержден элементным анализом. Стабильность полученных карбоксилатных фосфабетаинов была оценена термографически совмещенным методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии

Таблица 2. Характеристика карбоксилатных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и пропиоловой кислоты.

Карбоксилатные фосфабетаины	ν_{COO^-} , см^{-1}	δ_P , м.д.	$T_{\text{пл}}$	Элементный анализ	
				Вычислено, %	Найдено, %
$\text{Ph}_2\text{P}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ CH_3 16	1600	26.96	154.3°C ($T_{\text{разл.}}$)	С 63.69 Н 5.31	С 63.10 Н 5.19
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph}_3\text{P}^+ \quad \text{COO}^- \end{array}$ 17	1600	19.75	245.5°C	С 75.90 Н 5.16 Р 9.32	С 76.56, Н 4.99 Р 9.30.
$\text{Bu}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ 18	1600	37.9	Неустой чивые кристаллы	-	-
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$ 19	1600	30.05	280.1°C ($T_{\text{разл.}}$)	С 68.57, Н 8.87, Р 7.37	С 70.18, Н 8.95, Р 6.95

При сливании разбавленных растворов **трифенилфосфина** и пропиоловой кислоты в гексане реакционная смесь приобрела интенсивно оранжевый цвет. Ее выдерживали в течение месяца при комнатной температуре. После удаления растворителя в вакууме ЯМР ^{31}P спектр реакционной смеси (рис.5) показал, что реакция прошла на 75 % относительно исходного фосфина.

Кроме фосфабетаина с $\delta_P = 20.65$ м.д. (30%) образовывался фосфиноксид с $\delta_P = 27.7$ м.д. (46%), содержание которого в дальнейшем нарастало во времени. В реакционной смеси,

присутствовал сигнал исходного трифенилфосфина (24 %), что может указывать на обратимый характер данных реакций.

Реакция была проведена повторно в ацетонитриле. В данном случае удалось выделить целевой продукт в виде порошка кремового цвета с $T_{пл.}=245.5^{\circ}\text{C}$. В ЯМР ^{31}P спектре кристаллического продукта (рис.6) фиксируется единственный сигнал целевого фосфабетаина **17**. В ИК спектре (рис.7) отчетливо видна интенсивная полоса поглощения карбоксилат-аниона при 1600 см^{-1} .

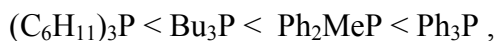
Таким образом, в данной реакции удалось выделить практически чистый фосфабетаин, который, однако, достаточно быстро превращается в трифенилфосфиноксид.

Мы провели также реакцию трифенилфосфина с пропиоловой кислотой в атмосфере аргона в запаянной ампуле. В качестве растворителя был взят ацетонитрил. Реакция протекала аналогично вышеуказанным случаям. Реакционная смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 5 дней. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси фиксируется доминирующий сигнал трифенилфосфиноксида с химическим сдвигом 26.9 м.д., а также сигналы фосфабетаина с $\delta_p = 19.75$ м.д. и сигнал исходного фосфина $\delta_p = -4.96$ м.д. Здесь важно отметить следующий факт - фосфиноксид в данной реакции образуется даже в инертной атмосфере, что полностью исключает версию об окислении фосфина кислородом воздуха.

Последний эксперимент вкупе с вышеизложенными, во-первых, однозначно свидетельствует о том, что фосфиноксид образуется именно из фосфабетаина (это неоднократно предполагалось нами и ранее, а теперь получило четкие доказательства). Во-вторых, он убедительно подтверждает именно цис-конфигурацию фосфабетаина с пространственно сближенными фосфониевой и карбоксилатной группами, что исключительно способствует образованию изомерного фосфабетаину неустойчивого циклического фосфорана, последующий быстрый распад которого и приводит к фосфиноксиду.

Кроме фосфиноксида в ходе реакции образуется трудно идентифицируемая смесь продуктов, не содержащих фосфор. Так в ЯМР ^1H спектре раствора соединения **17** фиксируются сигналы протонов пропаргилового спирта (протон гидроксильной группы с $\delta=2.6$ м.д., ацетиленовый протон $\delta=2.3$ м.д.), который мог образоваться в результате распада фосфабетаина. Отметим также и тот факт, что реакция трифенилфосфина с пропиоловой кислотой сопровождается не только изменением цвета реакционной смеси, но и появлением слабого запаха герани, а этот запах характерен именно для пропаргилового спирта.

Следует особенно отметить, что скорость образования фосфиноксидов, в реакциях пропиоловой кислоты с серией изученных третичных фосфинов, возрастает в ряду:

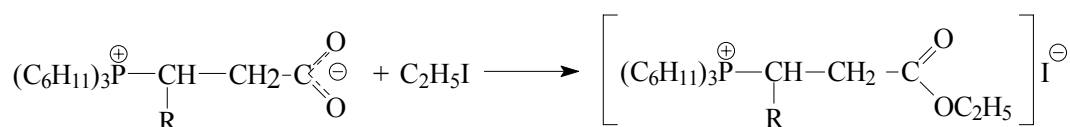


что, на первый взгляд, кажется удивительным, ибо склонность этих фосфинов к окислению в обычных условиях совершенно обратная. Однако, все становится понятным, если принять во внимание механизм образования фосфиноксидов в этой реакции, в соответствии с которым образованию фосфиноксида предшествует образование циклического фосфорана. Очевидно, что замыканию фосфоранового цикла будут способствовать не донорные, а акцепторные заместители у атома фосфора, генерирующие на нем больший положительный заряд. Это лишний раз подтверждает справедливость предложенного механизма образования фосфиноксидов.

1.4. Реакции карбоксилатных фосфабетаинов с электрофильными реагентами

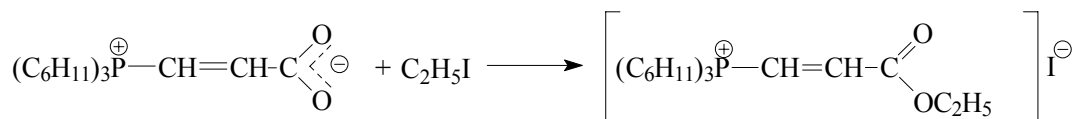
В продолжение проводимых исследований мы провели реакции алкилирования и силилирования ряда вновь полученных карбоксилатных бетаинов на основе трициклогексилфосфина и непредельных карбоновых кислот. Кроме того, мы изучили реакцию силилирования нестабильного дикарбоксилатного фосфабетаина на основе трифенилфосфина и малеиновой кислоты. Синтез данного фосфабетаина был описан ранее.

Реакции алкилирования бетаинов на основе трициклогексилфосфина и *акриловой, кротоновой и пропиоловой* кислот протекают по описанной ранее схеме, приводя к соответствующим фосфониевым солям.



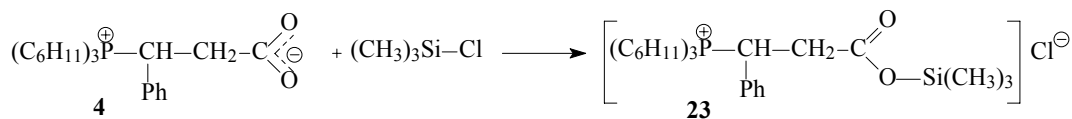
R = H(20), CH₃(21)

20,21
 $\nu_{\text{COOC}_2\text{H}_5} = 1740 \text{ см}^{-1}$
 $\delta_{\text{P}} = 34.7 \text{ м.д. (20)}$
 $\delta_{\text{P}} = 34.9 \text{ м.д. (21)}$



22
 $\nu_{\text{COOC}_2\text{H}_5} = 1740 \text{ см}^{-1}$
 $\delta_{\text{P}} = 30.35 \text{ м.д.}$

Реакции силилирования карбоксилатных фосфабетаинов ранее не были изучены. В этой связи нами была проведена реакция силилирования бетаина **4** на основе коричной кислоты и трициклогексилфосфина. Продукт реакции представляет собой бесцветные кристаллы с $T_{\text{пл.}} = 179^\circ\text{C}$.



$\delta_{\text{P}} = 33.2 \text{ м.д.}$

$\nu_{\text{COO}^-} = 1600 \text{ см}^{-1}$

$T_{\text{пл.}} = 132-134^\circ\text{C}$

$\delta_{\text{P}} = 31.02 \text{ м.д.}$

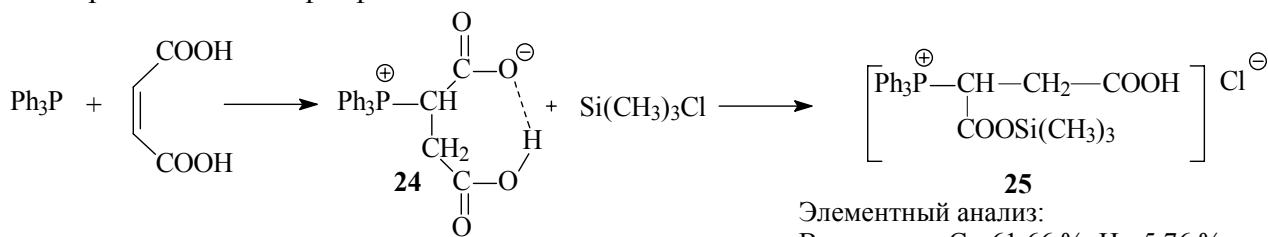
$T_{\text{пл.}} = 179-180^\circ\text{C}$

$\nu_{\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3} = 1730 \text{ см}^{-1}$

В исследованиях нашей группы показано, что в реакциях малеиновой кислоты с трифенил- и метилдифенилфосфином дикарбоксилатные фосфабетаины удается зафиксировать лишь спектрально, а элиминирование CO₂ происходит в течение нескольких минут. В этой связи в рамках настоящей работы мы исследовали возможные пути

Малеиновая кислота, как было показано ранее, реагирует с трифенилфосфином в мягких условиях в среде диэтилового эфира с первоначальным образованием дикарбоксилатного бетаина **24**. Для его стабилизации *in situ* мы добавили триметилхлорсилан непосредственно в реакционную смесь. В результате был получен продукт **25**, представляющий собой белый порошок, который плавится при температуре. 86-88°C с выделением углекислого газа. При хранении на воздухе продукт стабилен и не склонен к декарбоксилированию. Строение продукта подтверждено методами ИК и ЯМР ^1H , ^{31}P -спектроскопии. Состав – элементным анализом.

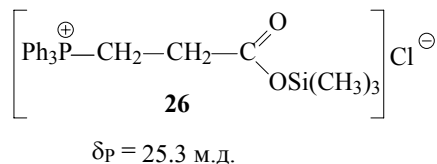
Данные элементного анализа полученного кристаллического продукта также подтверждают состав фосфониевой соли **25**.


$$\delta p = 24.2 \text{ м.д.}$$

14

В ЯМР ^{31}P спектре раствора в дейтерохлороформе также фиксируются оба сигнала атомов фосфора при 24,2 м.д. и 25,3 м.д., принадлежащих соответственно силиловым эфирам ди- и монокарбоксилатного фосфабетаина **25** и **26**.

Проведение той же реакции в среде ацетонитрила сразу приводит к образованию только силилового эфира *монокарбоксилатного* бетаина **26**, ПМР спектр которого (рис. 9) не оставляет сомнений в его строении.



Таким образом, можно сделать обоснованный вывод о том, что реакция силилирования триметилхлорсиланом способствует сохранению дикарбоксилатной системы в продуктах взаимодействия третичных фосфинов с дикарбоновыми кислотами, благодаря образованию энергетически выгодной связи Si–O, однако не предотвращает процесс декарбоксилирования полностью. В кристаллическом состоянии дикарбоксильный продукт является достаточно стабильным, тогда как в растворе наблюдается его постепенное декарбоксилирование.

2. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ И ФЕНОЛЯТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЕНХИНОНОВ

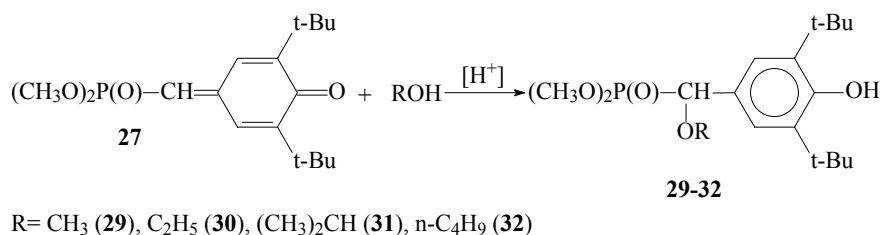
Движущей силой большинства реакций фосфорилированных метиленхинонов с нуклеофильными реагентами является стремление к переходу в более термодинамически стабильные ароматические фенольные системы. Эти реакции протекают, как правило, по механизму 1,6-присоединения.

2.1. Взаимодействие фосфорилированных метиленхинонов со спиртами

Фосфорилированные метиленхиноны гладко и с хорошими выходами взаимодействуют со спиртами при нагревании реагентов в присутствии каталитических количеств сильных кислот.

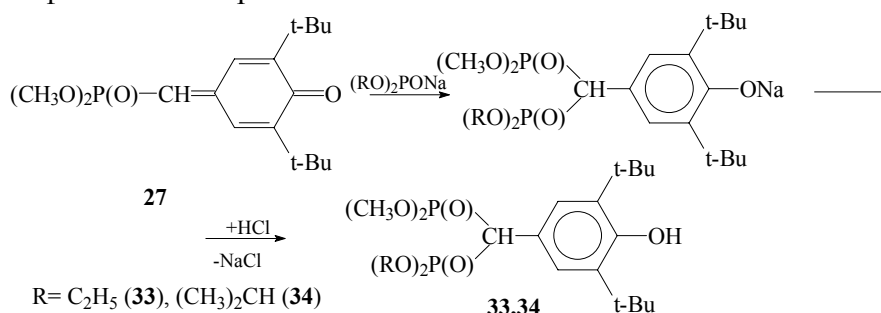
Мы изучили эту реакцию в качестве модельной на примере впервые полученного нами, метиленхинона **27**.

Были получены продукты присоединения к указанному фосфорилированному метиленхинону четырех спиртов: метилового, этилового, изопропилового и н-бутилового. Строение полученных соединений было доказано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (^1H и ^{31}P). Соединения **29** и **31** были выделены в кристаллическом виде, соединения **30** и **32** - в виде вязкого масла.



2.2. Взаимодействие фосфорилированных метиленхинонов с диалкилфосфитами натрия

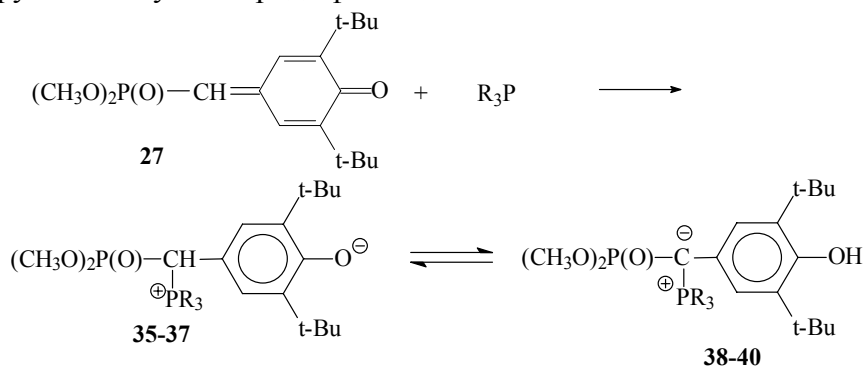
В настоящей работе изучены реакции фосфорилированного метиленихинона **27** с натриевыми солями диэтил- и диизопропилфосфористой кислот, с последующим гидролизом образовавшихся фенолятов натрия.



Состав и строение полученных продуктов доказывали элементным анализом и комплексом спектральных методов.

2.3. Реакции фосфорилированных метиленихинонов с третичными фосфинами.

В результате проведенного исследования показано, что фосфорилированный метиленихинон **27** реагирует с третичными фосфинами с образованием стабильных бесцветных кристаллических продуктов с высокими температурами плавления. Строение полученных соединений доказывалось комплексом спектральных методов, состав подтверждался элементным анализом. В ИК спектре кристаллов исчезает полоса поглощения карбонильной группы хинона (1632 см^{-1}), появляется полоса поглощения гидроксильной группы в области $3150\text{--}3250\text{ см}^{-1}$, а также смещается частота поглощения фосфорильной группы от 1248 см^{-1} в область $1145\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. В спектре ЯМР ^{31}P полученных соединений фиксируются два дублета (за счет спин-спинового взаимодействия неэквивалентных ядер фосфора, $J^2_{P-P} = 76.29 - 85.45\text{ Гц}$) в области 16-22 м.д и 28-34 м.д., принадлежащие соответственно фосфонатному и фосфониевому атомам фосфора. Совокупность полученных данных, в том числе и результатов РСА (рис 10, 11), свидетельствует о том, что в данных реакциях образуются не ожидаемые фенолятные фосфатаины **35-37**, а изомерные им илиды фосфора **38-40**, т.е. атом водорода С-Н связи исходного метиленихинона в ходе реакции мигрирует к атому кислорода фенолят-аниона в соответствии со схемой:



$R = Ph$ (**35,38**); Ph, Ph, Me (**36,39**); $n-Bu$ (**37,40**)

Следует отметить, что получение фосфорных илидов является достаточно трудной синтетической задачей, а в изученной реакции илид образуется легко и с хорошим выходом.

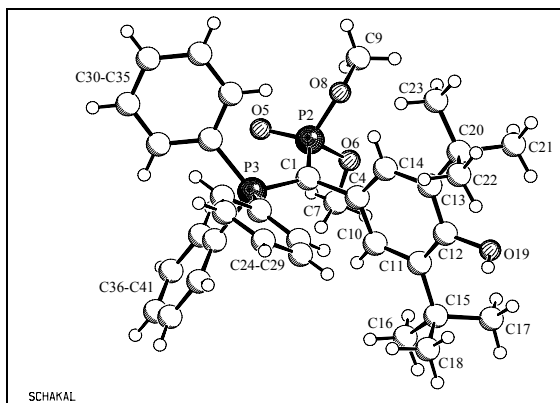


Рис.10 Молекулярная структура илида **38**

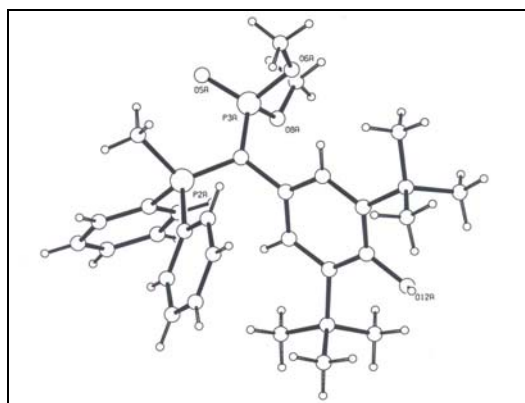
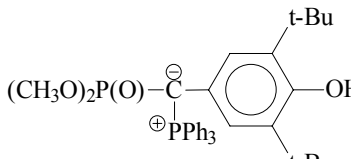
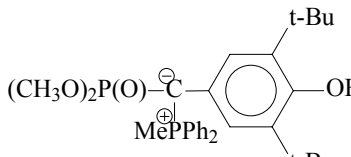
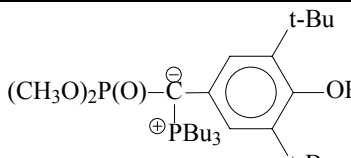


Рис.11. Молекулярная структура илида **39**

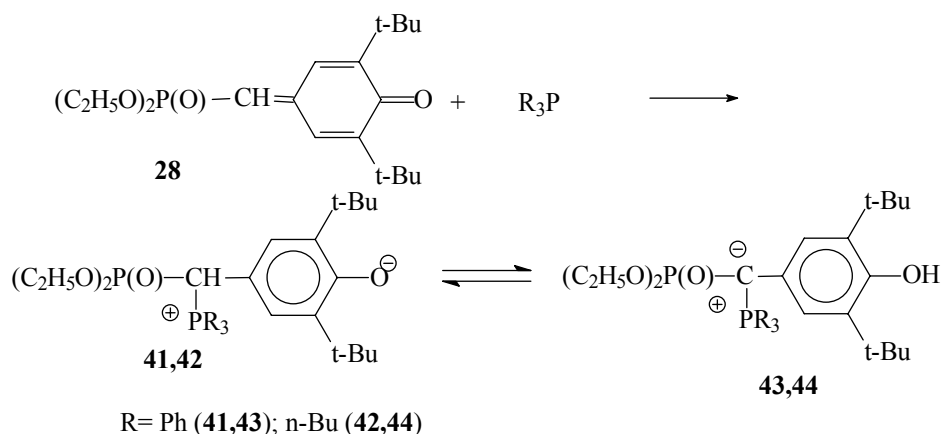
Данные РСА свидетельствуют также о наличии сильной межмолекулярной водородной связи между фосфорильной группой и фенольным гидроксилом. Такая водородная связь, по-видимому, и способствует стабилизации илидной таутомерной формы в кристаллах. В то же время, в растворе такая водородная связь, по-видимому, не реализуется. Такой вывод следует из того, что при растворении кристаллов в диэтиловом эфире, бензоле или ацетонитриле в ИК спектрах практически исчезает полоса поглощения ОН-группы илида, что свидетельствует о предпочтительном существовании данных соединений **в растворе** в форме фенолятных фосфабетаинов **35-37**. Таким образом, экспериментальные данные отчетливо указывают на существование для данных соединений таутомерного равновесия между илидом и фенолятным фосфабетаином. При этом в кристаллах доминирует первая форма, тогда как в растворе – вторая.

Характеристика полученных илидов **38-40** представлена в таблице 4.

Таблица 4. Характеристика соединений **38-40**

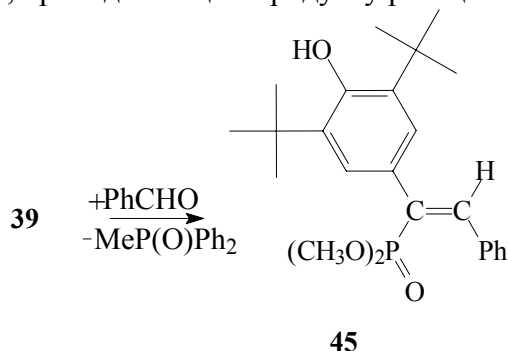
Фосфорные илиды	$t_{пл}$	$\delta\rho$, м.д	$^2J_{P-P}$, Гц	ν_{OH} , cm^{-1}	Элементный анализ
 <p>38</p>	128,7°C	24 и 18	76,29	3200	Вычислено: C-71.43% H-7.14% Найдено: C-71.43% H-7.13%
 <p>39</p>	155,4°C	34 и 17	80,00	3150	Вычислено: C-68.44% H-7.60% Найдено: C-68.52% H-7.73%
 <p>40</p>	164°C	34 и 22	85,45	3250	Вычислено: C-65.90% H-10.23% Найдено: C-65.97% H-10.38%

Метиленхинон **28** также реагирует с третичными фосфинами с образованием соответствующих илидов, однако выход целевых продуктов в данных реакциях был несколько ниже.



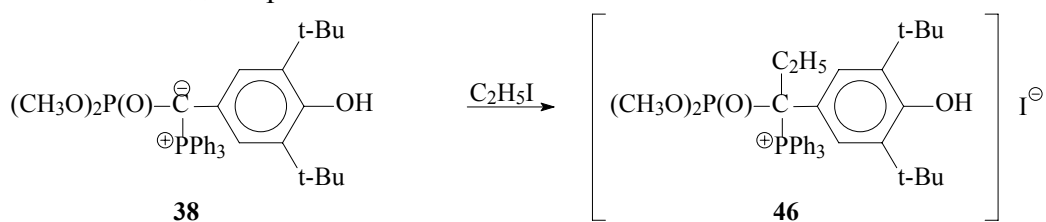
На примере илидов **38** и **39** были изучены реакция алкилирования и реакция Виттига, поскольку данные реакции являются характерными для фосфорных илидов.

Реакция илида **39** с бензальдегидом проводилась в среде самого бензальдегида при комнатной температуре в течение суток. В спектре ЯМР ^{31}P реакционной смеси фиксируется сигнал с химическим сдвигом 32 м.д., соответствующий метилдифенилфосфиноксиду, и сигнал с химсдвигом 29 м.д., принадлежащий продукту реакции Виттига - фосфонату **45**.



К сожалению, нам не удалось выделить в индивидуальном виде данный фосфонат, но наличие в реакционной смеси фосфиноксида однозначно свидетельствует о протекании реакции Виттига.

Алкилирование фосфорного илида **38** проводили в среде самого алкилирующего реагента – йодистого этила. Реакционная смесь приобретала желтую окраску. После отгонки избытка йодистого этила был выделен порошкообразный продукт. В ЯМР ^{31}P спектре присутствуют два дублета с химическими сдвигами 17.5 и 30 м.д., с константой спин-спинового взаимодействия 12.81 Гц и сигнал с химическим сдвигом 26.4 м.д. Первые два сигнала были отнесены нами к продукту алкилирования илида, а третий соответствует трифенилэтилфосфониййодиду - фосфониевой соли, образующейся в реакции трифенилфосфина с йодистым этилом. Трифенилфосфин мог появиться в реакционной смеси из самого илида, который, как нами установлено, в полярных растворителях может частично диссоциировать на исходные реагенты.



ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое экспериментальное исследование образования и стабильности карбоксилатных фосфабетаинов в реакциях трициклогексилфосфина и 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с широким рядом непредельных моно- и дикарбоновых кислот. На этой основе получена серия новых моно- и дикарбоксилатных фосфабетаинов, структура которых доказана комплексом физических методов, включая метод РСА. Изучены химические свойства полученных фосфабетаинов в реакциях алкилирования и силилирования, продукты которых выделены и охарактеризованы.
2. Установлено, что природа третичного фосфина и непредельной карбоновой кислоты существенно влияет на стабильность получаемых фосфабетаинов. В ряду монокарбоксилатных фосфабетаинов это проявляется в особенностях стабилизации бетаина на основе трициклогексилфосфина и кротоновой кислоты, в котором не происходит переноса протона от стабилизирующей структуру фосфабетаина второй молекулы кислоты на карбоксилатную группу фосфабетаина. В ряду дикарбоксилатных фосфабетаинов это проявляется в том, что существенный стерический эффект объемистых циклогексильных заместителей способствует повышению стабильности α -карбоксилатной группы бетаина на основе малеиновой кислоты и трициклогексилфосфина за счет стерического экранирования этого термодинамически нестабильного фрагмента молекулы.
3. Изучены реакции пропиоловой кислоты с серией третичных фосфинов. Показано, что продукты данных реакций - карбоксилатные фосфабетаины имеют цис-строение и склонны к дальнейшей трансформации с образованием фосфиноксидов. При этом скорость образования фосфиноксидов в данных реакциях зависит от природы третичного фосфина и возрастает в ряду: трициклогексилфосфин < трибутилфосфин < метилдифенилфосфин < трифенилфосфин. Такая последовательность может быть объяснена только механизмом образования фосфиноксидов через фосфорановый интермедиат.
4. Проведено систематическое исследование реакций фосфорилированных метиленхинонов с различными нуклеофильными реагентами: спиртами, натриевыми солями диалкилфосфитов и третичными фосфинами. Данные реакции протекают по механизму 1,6-присоединения с образованием соответствующих фенолов, либо фенолятов.
5. Установлено, что кристаллические продукты реакций фосфорилированных метиленхинонов с третичными фосфинами представляют собой не фенолятные фосфабетаины, а изомерные им фосфорные илиды. Строение двух илидов доказано методом РСА. При этом показано, что имеет место таутомерное равновесие между илидом и фенолятным фосфабетаином: в кристаллах доминирует первая форма, тогда как в растворе – вторая. Данные РСА свидетельствуют о наличии сильной межмолекулярной водородной связи между фосфорильной группой и фенольным гидроксилом, которая и способствует стабилизации илидной таутомерной формы в кристаллах.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи:

1. Бахтиярова Ю.В. *Трициклогексилфосфин в реакциях с непредельными моно- и дикарбоновыми кислотами* / Ю.В. Бахтиярова, М.С. Бондарь, И.В. Галкина, В.И. Галкин// Ученые записки Казанского университета. Естественные науки.-2008, Том.150, Книга 1, С. 42 - 55.

2. Bachtiyarova Yu.V. *New phosphorus ylides in reactions of tertiary phosphines with phosphorylated quinone methide*/ Yu.V. Bachtiyarova, M.S. Bondar, V.V. Andriyashin, O.N.Kataeva, I.V. Galkina, V.I. Galkin //Mendeleev Communications.-2009. – V.19, №1. – P. 37-38.

Тезисы докладов:

3. Бондарь М.С. *Фосфорилированные метиленхиноны в реакциях 1,6-присоединения*/ М.С.Бондарь, В.В.Андрияшин, Ю.В.Бахтиярова // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века».– Казань.-2006.- С.20.
4. Стахеев В.В. *Новые фосфабетаины на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и непредельных карбоновых кислот* / В.В. Стахеев, М.С. Бондарь, Р.И. Сагдиева, Ю.В. Бахтиярова // VI Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2006. - С.105.
5. Бондарь М.С. *Полифункциональные фосфорорганические производные метиленхинона*/М.С.Бондарь, Ю.В.Бахтиярова, В.И. Галкин // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до наших дней».- Санкт-Петербург.-2006.-С.414.
6. Сагдиева Р.И. *Третичные фосфины в реакциях с ацетиленкарбоновой кислотой*/ Р.И. Сагдиева, М.С. Бондарь, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // Международная конференция по органической химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до наших дней».- Санкт-Петербург.-2006.-С.445.
7. Бондарь М.С. *Исследование взаимодействия фосфорилированных метиленхинонов с фосфорными нуклеофилами*/ М.С. Бондарь, В.В.Андрияшин,Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // IX научная школа-конференция по органической химии. – Москва.-2006.- С.79.
8. Бондарь М.С. *Синтез фосфабетаинов на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и непредельных карбоновых кислот*/ М.С. Бондарь, В.В. Стахеев, Р.И. Сагдиева, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // IX научная школа-конференция по органической химии. – Москва.-2006.- С.80.
9. Бондарь М.С. *Синтез новых фосфабетаинов на основе трициклогексилфосфина и непредельных карбоновых кислот* / М.С.Бондарь, Н. Ф. Хусаинова, В.В. Стахеев, Ю.В.Бахтиярова // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века».– Казань.-2007.-С.20.
10. Бондарь М.С. *О взаимодействие третичных фосфинов с диалкил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксо-2,5-циклогексадиенилиденметилфосфонатами* /М.С.Бондарь, В.В.Андрияшин, Ю.В.Бахтиярова // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века».– Казань.-2007.-С.20.
11. Бондарь М.С. *Получение новых фосфорных илидов на основе третичных фосфинов и фосфорилированных метиленхинонов*/ М.С. Бондарь, В.В.Андрияшин, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва.-2007.- С.134.
12. Бахтиярова Ю.В. *Синтез новых карбоксилатных фосфабетаинов на основе 1,2-бис(дифенилфосфино)этана и непредельных монокарбоновых кислот*/ М.С. Бондарь, В.В.Стахеев, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. –Москва.-2007.- С.121.
13. Бондарь М.С., *Синтез и реакционная способность карбоксилатных фосфабетаинов на основе трициклогексилфосфина и непредельных карбоновых кислот*/ М.С. Бондарь,

- Н.Ф.Хусаинова,Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. –Москва.-2007.- С.136.
14. Бондарь М.С. Синтез и свойства фосфорного илида на основе метилдифенилфосфина и диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксо-2,5-циклогексидиениденметилфосфоната/ М.С. Бондарь, В.В.Андрияшин, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XV Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XV). - Санкт-Петербург, 2008.- С.336.
15. Бондарь М.С. Синтез и свойства карбоксилатных фосфабетаинов на основе третичных фосфинов и пропиоловой кислоты/ М.С. Бондарь, В.В.Андрияшин, Ю.В. Бахтиярова, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XV Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XV). - Санкт-Петербург, 2008.- С.337.
16. Стахеев В.В. Карбоксилатные фосфабетаины в комплексах с $Zn(II)$ и $Cu(II)$ /Ю.В. Бахтиярова, В.В. Стахеев, М.С. Бондарь, О.Н. Катаева, В.Г.Сахибуллина, И.В. Галкина, В.И. Галкин // XV Международная конференция по химии соединений фосфора (ICSPC-XV). - Санкт-Петербург, 2008.- С.338.

